

010925139 ****Image available****

WPI Acc No: 96-422090/199642

Antistatic resin compsn. with good bleed resistance - contg.
polyacrylonitrile-polybutadiene copolymers, ester(s) with ether bonds in
alkyl chain and ammonium salts

Patent Assignee: SEKISUI CHEM IND CO LTD (SEKI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 8208889	A	19960813	JP 9515814	A	19950202	C08L-009/02	199642 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9515814 A 19950202

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 8208889	A		6			

Abstract (Basic): JP 8208889 A

Antistatic resin compsn. consists of (A) 100 pts. wt. of acrylonitrile-butadiene copolymers (NBR), (B) 1-120 pts. wt. of esters having ether bonds in the alkyl chain, and (C) 0.5-20 pts. wt. of ammonium salts of formula (I), where one of R1, R2 and R3 = 5-24C alkyl, and the others = 1-5C alkyl; A1 = 2-4C alkylene; n = integer 1-15; X = Cl, ClO3 or ClO4. Also claimed is an antistatic resin compsn. consisting of 100 pts. wt. of resin consisting of (A') 20-80 wt.% vinyl chloride-type resin and (A'') 80-20 wt.% acrylonitrile-butadiene copolymers, (B) 1-120 pts. wt. of esters having ether bonds in the alkyl chain, and (C) 0.5-20 pts. wt. of ammonium salts of formula (I).

ADVANTAGE - The resin compsn. can be coloured and has high antistatic properties and bleed resistance.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208889

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/02	L B J			
C 0 8 K 5/10	K D B			
5/19	K D G			
C 0 8 L 27/06	L E M			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-15814	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月2日	(72) 発明者	草野 哲也 大阪府堺市築港新町3-5-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	安藤 純雄 大阪府堺市築港新町3-5-1 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 帯電防止性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 下記構成材料からなる帯電防止性樹脂組成物。

(a) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体100重量部、(b) アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル1~120重量部および(c) 特定のアンモニウム塩0.5~20重量部又は、(a) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体100重量部、の代わりに、

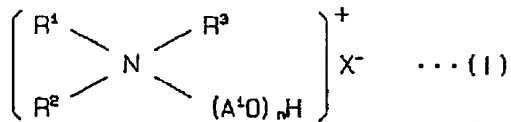
(a1) 塩化ビニル系樹脂20~80重量%とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体80~20重量%からなる樹脂100重量部。

【効果】 着色可能で優れた帯電防止性能を有するとともに、特に耐ブリード性に優れ、帯電防止性能の持続性に優れた成形加工品を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体100重量部、(b) アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル1~120重量部および(c) 下記の一般式〔1〕で表されるアンモニウム塩0.5~20重量部

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち1つは炭素数5~24のアルキル基、他は炭素数1~5のアルキル基、 A^1 は炭素数2~4のアルキレン基、 n は1~15の整数、 X^- は塩酸、塩素酸または過塩素酸のアニオン) よりなることを特徴とする帯電防止性樹脂組成物。

【請求項2】 (a1) 塩化ビニル系樹脂20~80重量%とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体80~20重量%からなる樹脂100重量部、(b) アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル1~120重量部および(c) 請求項1記載の一般式〔1〕で表されるアンモニウム塩0.5~20重量部よりなることを特徴とする帯電防止性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、帯電防止性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、着色可能で優れた帯電防止性能を有するとともに、特に耐ブリード性に優れ、帯電防止性能の持続性に優れた成形加工品を得ることのできるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体系樹脂組成物および塩化ビニル系樹脂とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、ゴム系樹脂は電気絶縁性が高く静電気を帯びやすいので、塵埃を吸着し易く、成形加工工程において塵埃を吸着して製品品質の低下を招いたり、ゴム系樹脂の成形加工品を製造している工場などにおいては静電気が発生蓄積して作業に支障を来したり、火花放電により火災を起こす危険性もある。また、電気抵抗の大きい非導電性の靴を着用した場合、人体は帯電状態となり接地体に接触して電撃を受け不快感を感じるだけでなく、火花放電により火災を起こす危険性もある。

【0003】 このため、従来から、ゴム系樹脂の帯電防止が種々検討されてきた。例えば、ゴム系樹脂にカーボンブラックや金属粉を配合する方法(特開平4-142347号公報)があるが、この場合は成形加工品が不透明になり、所望の美麗な色を表現できないので使用範囲が制限されるという欠点があった。

【0004】 そこで、有機化合物からなる帯電防止剤を

配合することが検討され、種々の有機化合物が提案されてきたが、これらの帯電防止剤を使用し得られた成形加工品は、帯電防止剤が経時的に表面にブリードアウトし、べたつきや表面汚染の原因になったり、帯電防止性の持続性に劣るという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記欠点を解決するためになされたものであり、その目的は、着色可能で優れた帯電防止性能を有するとともに、特に耐ブリード性に優れ、帯電防止性能の持続性に優れた成形加工品を得ることのできる帯電防止性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の発明(以下、請求項1記載の発明を、本発明1という。)の帯電防止性樹脂組成物は、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(a)、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル(b)および特定のアンモニウム塩(c)からなることを特徴とする。

【0007】 本発明1で用いられるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体(a)としては、ニトリルゴムまたは部分架橋したニトリルゴムが挙げられ、その組成および重合度などについては、特に限定されないが、共重合体中のアクリロニトリルの割合が低くなると、得られる成形品の機械的強度が低下し、高くなると弾性などのゴム物性が低下するので、共重合体中のアクリロニトリルの割合は、25~35重量%が好ましい。

【0008】 本発明1で用いられるアルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル(b)としては、フタル酸、トリメリット酸もしくはピロメリット酸などの芳香族系多価カルボン酸、又はアジピン酸などの脂肪族系多価カルボン酸と、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコールのモノアルキルエーテルとのエステル化反応によって得られるものが挙げられる。

【0009】 上記エチレングリコールまたはプロピレングリコールのモノアルキルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコール-n-ヘキシルエーテルなどが挙げられ、ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコールのモノアルキルエーテルとしては、例えばジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコール-n-ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

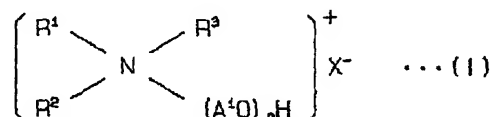
【0010】 上記エステル化反応は、通常のエステル化反応の条件と同様であり、反応温度および反応圧力は、ともに広範囲で変わり得る。反応温度は一般に80~2

50℃の範囲の温度が使用されるが、160～230℃が好ましい。反応物の熱分解を最小にするため、230℃を超えない方が望ましい。

【0011】本発明1において、上記アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル(b)のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体(a)に対する使用量は、少なくなるとアクリロニトリル-ブタジエン共重合体の柔軟性がなくなり、且つ、帯電防止性も低下し、多くなると該エステル(b)がブリードアウトし、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体樹脂の表面に浸出して外観を低下させるので、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(a)100重量部に対して1～120重量部の割合で使用される必要があり、好ましくは20～100重量部である。

【0012】本発明1で使用される、アンモニウム塩(c)は、下記の一般式【1】で表される。

【化2】



【0013】式中、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち1つは炭素数5～24のアルキル基であることを必要としているが、なかでも炭素数が8～18のアルキル基が好適に用いられる。この炭素数が4以下になると帯電防止性が大きく低下し、炭素数が24を超えると、エステルがアクリロニトリル-ブタジエン共重合体樹脂と相溶せずに樹脂の表面に浸出し、この帯電防止性樹脂組成物から得られる成形加工品の外観を低下させる。

【0014】また、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち他の2つは炭素数が1～5のアルキル基であることを必要としているが、なかでも炭素数が1または2のアルキル基が好適に用いられる。 A^1 は炭素数2～4のアルキレン基であることを必要としているが、なかでも炭素数が2または3のアルキレン基が好適に用いられる。 n は1～15の整数であることを必要としているが、なかでも1～5の整数であることが好ましい。 X^- は塩酸、塩素酸または過塩素酸のアニオンである。

【0015】上記アンモニウム塩(c)は、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(a)100重量部に対して、0.5～20重量部の範囲で用いられる必要があるが、特に好ましい範囲は1～5重量部である。アンモニウム塩(c)が少なくなると、帯電防止性樹脂組成物から得られる成形加工品に十分な帯電防止性を付与できず、多くなると、アンモニウム塩とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体樹脂との相溶性が悪くなりブリードアウトして成形加工品の表面に浸出し、外観を低下させるだけでなく成形加工品の耐熱性や耐水性を低下させる。

【0016】本発明1の帯電防止性樹脂組成物には、一

般的なゴム系樹脂と同様に必要に応じて可塑剤、補強剤、充填剤、老化防止剤、着色剤、滑剤、加硫剤、加硫促進剤などが配合されてもよい。

【0017】上記可塑剤としては、例えば、リン酸トリクレジル、ジブチルフタレート、ジ2-エチルヘキシルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなどが挙げられる。

【0018】上記補強剤としては、例えば、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、グラファイト、微細シリカなどが挙げられる。

【0019】上記充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムなどが挙げられる。

【0020】上記老化防止剤としては、例えば、ジフェニルアミン、安息香酸、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどが挙げられる。

【0021】上記着色剤としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、クロムグリーン、クロムイエローなどが挙げられる。

【0022】上記滑剤としては、例えば、ステアリン酸のような高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、低分子量ポリエチレンなどが挙げられる。

【0023】上記加硫剤としては、例えば、硫黄が挙げられる。

【0024】上記加硫促進剤としては、例えば、チアゾール、チウラム、イミダゾリン、ジサルファイド類が挙げられる。

【0025】本発明1の帯電防止性樹脂組成物は、従来のゴム系組成物と同様に、パンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、ミキシングロール、ニーダーなどにより均一に混合、混練されて製造される。

【0026】得られた帯電防止性樹脂組成物は、成形加工材料として使用され、例えば、プレス成形機や射出成形機などを用いて加圧、加熱などされて所望の形状に成形される。

【0027】請求項2記載の発明(以下、請求項2記載の発明を、本発明2という。)の帯電防止性樹脂組成物は、本発明1におけるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体(a)の代わりに、塩化ビニル系樹脂20～80重量%とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体80～20重量%からなる樹脂(al)が使用される。

【0028】本発明2で使用される塩化ビニル系樹脂としては、ポリ塩化ビニル、または塩化ビニルと他の単量体、例えばエチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルなどとの共重合体などが挙げられる。

【0029】上記塩化ビニル系樹脂の平均重合度は、好ましくは700～1800程度であり、より好ましくは1000～1500程度である。平均重合度が低くなる

と、流動性および成形加工性には優れるが、成形加工品の機械的強度、耐摩耗性、高温使用時における形状保持能力などが低下し、高くなると、流動性および成形加工性が低下するとともに、成形歪みが大きくなり成形加工品に収縮が起こるなどの問題が発生する。

【0030】本発明2で使用されるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体としては、本発明1のものと同様であり、共重合体中のアクリロニトリルの割合が低くなると、塩化ビニル系樹脂との相溶性が悪く、且つ得られる成形品の機械的強度が低下し、高くなると弾性などのゴム物性が低下するので、共重合体中のアクリロニトリルの割合は、25～35重量%が好ましい。

【0031】本発明2で使用される塩化ビニル系樹脂とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体からなる樹脂

(a1)において、その配合割合は、塩化ビニル系樹脂が少なくなると、耐オゾン性、難燃性などの物性が低下し、多くなると、低温特性、耐油性などの物性が低下するので、塩化ビニル系樹脂20～80重量%とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体80～20重量%からなる樹脂に限定される。

【0032】本発明2で使用されるアルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル(b)は、本発明1のものと同様である。

【0033】本発明2において、上記アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステル(b)の上記塩化ビニル系樹脂とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体からなる樹脂(a1)に対する使用量は、少なくなると上記樹脂(a1)の柔軟性がなくなり、H₂O、帯電防止性も低下し、多くなると該エステル(b)がブリードアウトし、上記樹脂(a1)の表面を汚染するので、上記樹脂(a1)100重量部に対して1～120重量部の割合で使用する必要があり、好ましくは20～100重量部である。

【0034】本発明2で使用する、アンモニウム塩(c)は、本発明1で使用するものと同様である。

【0035】アンモニウム塩(c)の式中、R¹、R²およびR³のうち1つは炭素数5～24のアルキル基であることを必要としているが、なかでも炭素数が8～18のアルキル基が好適に用いられる。この炭素数が4以下になると帯電防止性が大きく低下し、炭素数が24を超えると、エステルが上記樹脂(a1)と相溶せず樹脂の表面に浸出し、この帯電防止性樹脂組成物から得られる成形加工品の外観を低下させる。

【0036】上記アンモニウム塩(c)は、上記樹脂(a1)100重量部に対して、0.5～20重量部の範囲で用いられる必要があるが、特に好ましい範囲は1～5重量部である。アンモニウム塩(c)が少なくなると、帯電防止性樹脂組成物から得られる成形加工品に十分な帯電防止性を付与できず、多くなると、アンモニウム塩と、上記樹脂(a1)との相溶性が悪くなり成形加

工品の表面に浸出して外観を低下させるだけでなく、成形加工品の耐熱性や耐水性を低下させる。

【0037】本発明2の帯電防止性樹脂組成物には、本発明1の帯電防止性樹脂組成物と同様に、必要に応じて可塑剤、補強剤、充填剤、老化防止剤、着色剤、滑剤、加硫剤、加硫促進剤などが配合されてもよい。

【0038】本発明2の帯電防止性樹脂組成物は、従来のゴム系組成物と同様に、バンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、ミキシングロール、ニーダーなどにより均一に混合、混練されて製造される。

【0039】得られた帯電防止性樹脂組成物は、成形加工用材料として使用され、例えば、プレス成形機や射出成形機などを用いて加圧、加熱などされて所望の形状に成形される。

【0040】

【作用】本発明1の帯電防止性樹脂組成物は、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体に、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステルおよびアンモニウム塩が特定量配合されているので、着色可能で優れた帯電防止性能を有するとともに、特に耐ブリード性に優れ、帯電防止性能の持続性に優れた成形加工品を得ることができる。

【0041】本発明2の帯電防止性樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂20～80重量%とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体80～20重量%からなる樹脂に、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステルおよびアンモニウム塩が特定量配合されているので、着色可能で優れた帯電防止性能を有するとともに、特に耐ブリード性に優れ、帯電防止性能の持続性に優れた成形加工品を得ることができる。

【0042】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0043】(実施例1～4、比較例1～6)

(a) 帯電防止性樹脂組成物の製造

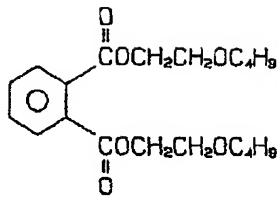
表1に示すように配合(単位は重量部)し、卓上小型ニーダーで10分間混合して帯電防止性樹脂組成物を製造した。なお、表1の配合欄に、NBRと記したものはアクリロニトリル-ブタジエン共重合体を示し、そのアクリロニトリル含有量は、34重量%である。DBEPと記したものは、フタル酸ジブトキシエチルを表し、その化学式は、下記の[II]式の通りである。DIIGAと記したものは、アジピン酸ジヘキソキシエチルを表し、その化学式は、下記の[III]式の通りである。DBEPとDIIGAは、アルキル鎖中にエーテル結合を有するエステルである。アンモニウム塩と記したものは、下記の

[IV]式の通りの化合物である。酸化亜鉛は、補強剤として、ステアリン酸は滑剤として、硫黄は、加硫剤として添加されたものであり、DMと記したものはジベンゾチアジルジサルファイドを表し加硫促進剤として配合されたものである。DOPと記したものは、フタル酸ジ2-エチルヘキシルを表し、可塑剤として添加されたもの

である。

【0044】

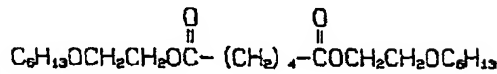
【化3】



... (II)

【0045】

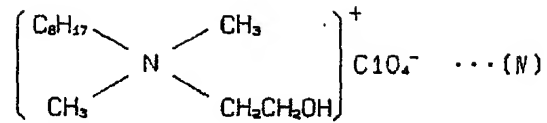
【化4】



... (III)

【0046】

【化5】



【0047】

【表1】

(配合単位：重量部)

	実 施 例				比 較 例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
NBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DBEP	50	100	—	—	150	100	—	—	—	—
DHGA	—	—	50	100	—	—	150	100	—	—
アンモニウム塩	3	3	3	3	3	25	3	25	3	10
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫 黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
D M	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DOP	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50

【0048】(b) 評価

得られた帯電防止性樹脂組成物を卓上プレス機を用いて、145℃、100kgf/cm²、50分の条件でフィルム化し、厚さ0.8mmのフィルムを作成した。このフィルムの表面抵抗率、体積固有抵抗およびブリードアウト性を以下の方法で測定し、結果を表2に示した。

【0049】①表面抵抗率：得られたフィルムの表面抵抗率(Ω/□)を、20℃-65%RHの雰囲気下で、JIS K 6911「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に準じて、電圧印加250V×60秒の条件で測定した。

【0050】②体積固有抵抗：得られたフィルムの体積固有抵抗(Ω・cm)を、30℃の雰囲気下で、JIS K 6911に準じて、電圧印加250V×60秒の条件で測定した。

【0051】③ブリードアウト性：得られたフィルムを100℃×48時間加熱した後、フィルム表面のブリードアウトを観察した。ブリードアウトがない場合を○、

ブリードアウトがある場合を×として評価した。

【0052】

【表2】

		表面抵抗率 (Ω/□)	体積固有抵抗 (Ω・cm)	ブリード アウト性
実 施 例	1	7.9×10 ⁷	4.8×10 ⁸	○
	2	8.8×10 ⁸	3.9×10 ⁷	○
	3	7.3×10 ⁸	5.0×10 ⁷	○
	4	1.3×10 ⁹	3.7×10 ⁸	○
比 較 例	1	6.3×10 ⁸	4.1×10 ⁷	×
	2	1.0×10 ⁹	7.1×10 ⁸	×
	3	1.9×10 ⁹	8.8×10 ⁸	×
	4	7.8×10 ⁸	3.3×10 ⁸	×
	5	8.3×10 ¹⁰	3.0×10 ¹¹	○
	6	4.8×10 ¹⁰	1.2×10 ¹¹	×

【0053】(実施例5～8、比較例7～12)

(a) 帯電防止性樹脂組成物の製造
表3に示すように配合（単位は重量部）し、卓上小型ニーダーで10分間混合して帯電防止性樹脂組成物を製造した。なお、表2の配合欄に記したNBR、DBEP、DHGA、アンモニウム塩、酸化亜鉛、ステアリン

酸、硫黄、DM、DOPと記したものは、表1に示したものと同様である。表3の配合欄に、PVCと記したものは重合度1300の塩化ビニル樹脂を示している。

【0054】

【表3】

(配合単位：重量部)

	実 施 例				比 較 例					
	5	6	7	8	7	8	9	10	11	12
PVC	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
NBR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
DBEP	50	100	—	—	150	100	—	—	—	—
DHGA	—	—	50	100	—	—	150	100	—	—
アンモニウム塩	3	3	3	3	3	25	3	25	3	10
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫 黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
D M	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DOP	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50

【0055】 (b) 評価

得られた帯電防止性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてフィルムを作成し、実施例1と同様にして表面抵抗率、体積固有抵抗およびブリードアウト性を測定し、結果を表4に示した。

【0056】

【表4】

		表面抵抗率 (Ω/\square)	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ブリード アウト性
実 施 例	5	3.3×10^8	9.8×10^8	○
	6	4.3×10^7	9.2×10^7	○
	7	2.0×10^7	9.8×10^7	○
	8	7.1×10^8	8.9×10^8	○
比 較 例	7	1.3×10^7	8.1×10^7	×
	8	5.9×10^8	3.4×10^7	×
	9	7.5×10^8	4.5×10^7	×
	10	3.2×10^8	9.0×10^8	×
	11	1.3×10^{11}	6.6×10^{11}	○
	12	8.8×10^{10}	2.9×10^{11}	×

【0057】

【発明の効果】本発明1および2の帯電防止性樹脂組成物の構成は前記した通りであり、若色可能で優れた帯電防止性能を有するとともに、特に耐ブリード性に優れ、帯電防止性能の持続性に優れた成形加工品を得ることができるものである。本発明2の帯電防止性樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体とが、特定量配合されてなるので、上記の性質の他に、更に耐オゾン性、難燃性などの物性の良い成形加工品を得ることができる。